

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)

(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)

(11) 【公開番号】 特開 2000-281943 (P2000-281943A)

(43) 【公開日】 平成 12 年 10 月 10 日 (2000.10.10)

(54) 【発明の名称】 高耐候性電着塗料組成物及び塗装方法

(51) 【国際特許分類第 7 版】 C09D 5/44

B05D 1/36

5/00

C09C 1/36

3/06

C09D

5/00

17/00

175/04

【FI】 C09D 5/44

A

B05D

1/36

A

5/00

K

C09C 1/36

3/

06

C09D 5/00

D

17/00

175/04

【審査請求】 未請求

【請求項の数】 7

【出願形態】 OL

【全頁数】 12

(21) 【出願番号】 特願平 11-85970

(22) 【出願日】 平成 11 年 3 月 29 日 (1999.3.29)

(71) 【出願人】

【識別番号】 000230054

【氏名又は名称】 日本ペイント株式会社

【住所又は居所】 大阪府大阪市北区大淀北 2 丁目 1 番 2 号

(72) 【発明者】

【氏名】 辰巳 武志

【住所又は居所】 大阪府寝屋川市池田中町 19 番 17 号 日本ペイント株式会社内

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan Unexamined Patent Publication 2000-281943(P2000-281943A)

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 2000 October 10 day (2000.10.10)

(54) [Title of Invention] HIGH WEATHERABILITY ELECTRODEPOSITED PAINT COMPOSITION AND COATING METHOD

(51) [International Patent Classification 7th Edition] C0

9D 5/44

B05D 1/36

5/00

C09C 1/36

3/06

C09D

5/00

17/00

175/04

[FI] C09D 5/44

A

B05D 1/36

A

5/00

K

C09C 1/36

3/06

C09D 5/00

D

17/00

175/04

[Request for Examination] Examination not requested

[Number of Claims] 7

[Form of Application] OL

[Number of Pages in Document] 12

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 11-85970

(22) [Application Date] 1999 March 29 day (1999.3.29)

(71) [Applicant]

[Applicant Code] 000230054

[Name] NIPPON PAINT CO. LTD. (DB 69-055-5370)

[Address] Osaka Prefecture Osaka City Kita-ku Oyodo Kita 2-1-2

(72) [Inventor]

[Name] Tatsumi Takeshi

[Address] Inside of Osaka Prefecture Neyagawa City Ikeda Nakamachi 19-17 Nippon Paint Co. Ltd. (DB 69-

(72) 【発明者】

【氏名】 井上 強

【住所又は居所】 大阪府寝屋川市池田中町 1 9 番 1 7 号 日本ペイント株式会社内

(72) 【発明者】

【氏名】 白川 信介

【住所又は居所】 大阪府寝屋川市池田中町 1 9 番 1 7 号 日本ペイント株式会社内

(72) 【発明者】

【氏名】 村上 良一

【住所又は居所】 大阪府寝屋川市池田中町 1 9 番 1 7 号 日本ペイント株式会社内

(74) 【代理人】

【識別番号】 1 0 0 0 6 2 1 4 4

【弁理士】

【氏名又は名称】 青山 葆 (外 1 名)

【テーマコード (参考)】 4D0754J0374J038

【Fターム (参考)】 4D075 BB26Z BB89Y CA13 CA32
CA33 DA06 DB02 DC12 EA43 EB22 EB33 EB38 EC02
EC13 4J037 AA09 AA22 CA09 EE03 4J038 DG161 DG1
92 DG301 DG302 HA096 HA216 HA336 HA376 HA416 J
A37 JC09 KA08 KA15 KA16 KA18 MA08 MA10 NA03 NA
(57) 【要約】

【課題】 従来と同様に耐食性を保持しながら、他方では耐候性を有し、中塗塗装しなくても表面が容易に劣化せず、そして上塗塗膜との密着性に優れる下塗塗膜、およびこのような下塗塗膜を形成できる電着塗料組成物を提供すること。

【解決手段】 中和剤を含む水性媒体中に分散されたバインダー成分と顔料成分とを含有する電着塗料組成物であって、該バインダー成分が、a) アミノ基含有エポキシ樹脂 40～75 重量%; b) アミノ基含有アクリル樹脂 10～30 重量%; および c) 脂肪族ブロックポリイソシアネート 15～30 重量%; で構成され (成分 (a) ～ (c) の合計は 100 重量%である

055-5370)

(72) [Inventor]

[Name] Inoue strong

[Address] Inside of Osaka Prefecture Neyagawa City Ikeda Nakamachi 19-17 Nippon Paint Co. Ltd. (DB 69-055-5370)

(72) [Inventor]

[Name] Shirakawa Shinsuke

[Address] Inside of Osaka Prefecture Neyagawa City Ikeda Nakamachi 19-17 Nippon Paint Co. Ltd. (DB 69-055-5370)

(72) [Inventor]

[Name] Murakami Ryoichi

[Address] Inside of Osaka Prefecture Neyagawa City Ikeda Nakamachi 19-17 Nippon Paint Co. Ltd. (DB 69-055-5370)

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Applicant Code] 100062144

[Patent Attorney]

[Name] AOYAMA TAMOTSU (1 OTHER)

[Theme Code (Reference)] 4D0754J0374J038

(57) [Abstract]

[Problem] Until recently, while keeping corrosion resistance in same way, with the other it possesses weather resistance, intermediate coat painting does not do and surface doesnot deteriorate easily, and offers electrodeposited paint composition which can form undercoating coating, and this kind of undercoating coating which are superior in conformity of topcoat coating.

[Means of Solution] Being a electrodeposited paint composition which contains with binder component and pigment component which aredispersed in aqueous medium which includes neutralizing agent, said binder component is formed,the a) amino group-containing epoxy resin 40~75 weight%; b) amino group-containing acrylic resin 10~30 weight%; and c)

。) 、該顔料成分が、ジルコニウムで被膜された酸化チタンを主成分として含み、全顔料成分の量は塗料PVCとして3.0~7.5%である電着塗料組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 中和剤を含む水性媒体中に分散されたバインダー成分と顔料成分とを含有する電着塗料組成物であって、

該バインダー成分が、

a) アミノ基含有エポキシ樹脂40~75重量%；

b) アミノ基含有アクリル樹脂10~30重量%；および

c) 脂肪族ブロックポリイソシアネート15~30重量%；

で構成され（成分（a）~（c）の合計は100重量%である。）。

該顔料成分がジルコニウムで被膜された酸化チタンを主成分として含み、全顔料成分の量は塗料PVCとして3.0~7.5%である電着塗料組成物。

【請求項2】 前記アミノ基含有アクリル樹脂がアミノ基含有エポキシ樹脂よりも低いSP値を有するものである請求項1記載の電着塗料組成物。

【請求項3】 前記顔料成分が、沈降性硫酸バリウムを更に含有する請求項1記載の電着塗料組成物。

【請求項4】 前記バインダー成分が、

a) アミノ基含有エポキシ樹脂40~75重量%；

b) 該アミノ基含有エポキシ樹脂よりも低いSP値を有するアミノ基含有アクリル樹脂10~30重量%；

c) 脂肪族ブロックポリイソシアネート15~30重量%；および

d) 該アミノ基含有アクリル樹脂よりもSP値が低い

aliphatic block polyisocyanate 15~30 weight% ;with and (total of component (a)~(c) is 100 weight%), said pigment component, includes titanium dioxide which coating is done with zirconium as main component as for quantity of total pigment component electrodeposited paint composition which is a 3.0~7.5 % as paint PVC.

[Claim(s)]

[Claim 1] Being an electrodeposited paint composition which contains with binder component and pigment component which are dispersed in aqueous medium which includes neutralizing agent,

Said binder component,

A) amino group-containing epoxy resin 40~75 weight %;

B) amino group-containing acrylic resin 10~30 wt% ; and

C) aliphatic block polyisocyanate 15~30 weight % ;

To consist, (total of component (a)~(c) is 100 wt%),

Said pigment component being zirconium, it includes titanium dioxide which coating is done as main component as for quantity of total pigment component electrodeposited paint composition which is a 3.0~7.5 % as paint PVC.

[Claim 2] Aforementioned amino group-containing acrylic resin electrodeposited paint composition of Claim 1 statement which is something which possesses SP value which is lower than amino group-containing epoxy resin.

[Claim 3] Aforementioned pigment component, electrodeposited paint composition of Claim 1 statement which furthermore contains precipitated barium sulfate.

[Claim 4] Aforementioned binder component,

A) amino group-containing epoxy resin 40~75 weight %;

B) amino group-containing acrylic resin 10~30 wt% which possesses SP value which is lower than the said amino group-containing epoxy resin;

C) aliphatic block polyisocyanate 15~30 weight % ; and

D) 2nd acrylic resin 1~10 wt% where SP value is low

第2 アクリル樹脂 1 ~ 10 重量% ;

で構成される (成分 (a) ~ (d) の合計は 100 重量%である。) 請求項 1 記載の電着塗料組成物。

【請求項 5】 前記第2 アクリル樹脂の SP 値が前記アミノ基含有アクリル樹脂の SP 値よりも 0.5 以上低い請求項 4 記載の電着塗料組成物。

【請求項 6】 電着塗装方法により金属基材の被塗面に請求項 1 ~ 5 のいずれか記載の電着塗料組成物の塗膜を形成する工程 ; 電着塗料組成物の塗膜を焼付け硬化させる工程 ; その上にソリッド塗料の塗膜を形成する工程 ; 及びソリッド塗料の塗膜を焼付け硬化させる工程 ; を包含する、金属基材の塗装方法。

【請求項 7】 電着塗装方法により金属基材の被塗面に請求項 1 ~ 5 のいずれか記載の電着塗料組成物の塗膜を形成する工程 ; 電着塗料組成物の塗膜を焼付け硬化させる工程 ; その上にメタリックベース塗料の塗膜を形成する工程 ; その上にクリア塗料の塗膜を形成する工程 ; 及びメタリックベース塗料及びクリア塗料の塗膜を焼付け硬化させる工程 ; を包含する、金属基材の塗装方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は高耐候性電着塗料組成物に関し、特に、耐候性および耐食性に優れた電着塗料組成物及び塗装方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 自動車ボディのような金属基材は、一般に、主として錆止めのための下塗塗膜、この下塗塗膜の上に、地色を隠蔽し被塗面を平滑にし、そして下塗塗膜と上塗塗膜とを密着させ且つ、紫外線遮蔽効果が高い中塗塗膜、ついで色彩や光沢を付与するための上塗塗膜を形成して塗装される。つまり、通常金属基材を塗装する場合は、耐食性を有する下塗塗膜および耐候性を有する上塗塗膜、及びこの両者を密着させる中塗塗膜を重ねて形成することにより、被塗面を腐蝕から保護しその美観を使用期間中維持する、という塗装の目的が達成される。

r than said amino group-containing acrylic resin;

So electrodeposited paint composition of (total of component (a)-(d) is 100 weight%) Claim 1 statement which is formed.

[Claim 5] Electrodeposited paint composition of Claim 4 statement where SP value of aforementioned 2nd acrylic resin 0.5 or greater is lower than SP value of aforementioned amino group-containing acrylic resin.

[Claim 6] Step which forms coating of electrodeposited paint composition of any statement of the Claims 1 through 5 in coated surface of metal substrate with electrodeposition method; coating of electrodeposited paint composition the bake step which is made to harden; step which forms the coating of solid paint on that; and coating of solid paint is included the bake step which is made to harden; coating method of the metal substrate.

[Claim 7] Coating of electrodeposited paint composition of any statement of Claims 1 through 5 is formed in the coated surface of metal substrate with electrodeposition method step; coating of electrodeposited paint composition the bake step which is made to harden; the step which forms coating of metallic base paint on that; step which forms coating of clear paint on that; and coating of metallic base paint and the clear paint is included the bake step which is made to harden; the coating method of metal substrate.

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention] This invention especially, regards electrodeposited paint composition and coating method which are superior in weather resistance and corrosion resistance in regard to high weatherability electrodeposited paint composition.

[0002]

[Prior Art] Generally, rust inhibition for undercoating coating of for sake of, on this undercoating coating, the background color hiding it does metal substrate like automobile body, mainly and designates coated surface as smooth, and makes with undercoating coating and the topcoat coating stick and and, intermediate coat coating where ultraviolet light shielding effect is high, forming the topcoat coating in order next to grant color and gloss, coating it is done. In other words, when usually metal substrate coating is done, repeating the intermediate coat coating which makes undercoating coating and possess weather resistance topcoat coating, and this both stick which possess corrosion resistance,

【0003】しかしながら、近年では、資源および労力の節約のため塗装工程の簡略化が求められている。金属基材の塗装分野においても、従来の下塗り、中塗り、および上塗りを重ねる塗装方法から、中塗り工程を省略し、下塗り工程及び上塗り工程のみで塗装を完了させる塗装方法に対する要望が強い。

【0004】他方、単に中塗り塗膜の形成を省略し、下塗り塗膜上に直接上塗り塗膜を形成したのでは、下塗り塗膜と上塗り塗膜との密着性が低下するという問題が生じる。下塗り塗膜は一般に耐候性に劣り、太陽光が照射されると容易に表面が劣化する。そのため、下塗り塗膜と上塗り塗膜との界面が短期間で劣化し、両者の密着性が失われ、使用期間中に外観異常及び上塗り塗膜の脱落が生じる恐れがある。

【0005】そこで、従来と同様に耐食性を保持しながら、他方では耐候性を有し、中塗り塗装しなくても表面が容易に劣化せず、そして上塗り塗膜との密着性に優れる下塗り塗膜、およびこのような下塗り塗膜を形成できる下塗り塗料が望まれている。

【0006】ところで、金属基材を下塗り塗装する際には、電着塗装方法が広く使用されている。電着塗装方法に用いる塗料としては、中和剤を含む水性媒体中に分散されたバインダー成分と顔料成分等を含む電着塗料が良く知られている。バインダー成分は、一般に、カチオン性樹脂と硬化剤とを含む樹脂成分である。電着塗装方法では、金属基材の表面に塗料成分を電着して電着塗料組成物の塗膜を形成する。その後、この塗膜を加熱してバインダー成分を硬化させ、顔料成分を樹脂で固めた下塗り塗膜とする。

【0007】電着塗料に使用されるカチオン性樹脂としては、アミン変性エポキシ樹脂、アミン変性アクリル樹脂などが知られている。そのうちアミン変性エポキシ樹脂は耐食性に優れ、アミン変性アクリル樹脂は耐候性に優れている。

【0008】一般に、アミン変性エポキシ樹脂とアミン

objective of coating that it protects coated surface from corrosion by forming, in use period maintains aesthetic, is achieved.

[0003] But, recently, for saving resource and labor simplification of the coating step is sought. Regarding coating field of metal substrate, from coating method which repeats the conventional undercoating, intermediate coating, and topcoating, intermediate coat step is abbreviated, demand for coating method to which make coating complete with only undercoating step and the topcoat step is strong.

[0004] Other, formation of intermediate coat coating is abbreviated simply, with directly forming topcoat coating on undercoating coating, problem that occurs conformity of the undercoating coating and topcoat coating decreases. As for undercoating coating when decoy, sunlight is irradiated to weather resistance generally, surface deteriorates easily. Because of that, interface of undercoating coating and topcoat coating being short period, it deteriorates, conformity of both is lost, there is a possibility of flaking of external appearance fault and topcoat coating occurring in the use period.

[0005] Then, while keeping corrosion resistance until recently in same way, with the other it possesses weather resistance, intermediate coat painting does not do and surface does not deteriorate easily, and undercoating paint which can form undercoating coating, and this kind of undercoating coating which are superior in conformity of topcoat coating is desired.

[0006] Case where by way, metal substrate undercoating coating is done, electrodeposition method is widely used. electrodeposition paint which includes binder component and pigment component etc which are dispersed in aqueous medium which includes neutralizing agent as paint which is used for electrodeposition method, is well known. binder component generally, is resin component which includes with cation resin and the curing agent. With electrodeposition method, electrodeposition doing paint component in surface of metal substrate, it forms coating of electrodeposited paint composition. After that, heating this coating, it makes binder component harden, it makes the undercoating coating which sets pigment component with resin.

[0007] amine modified epoxy resin and amine modified acrylic resin etc are known as cation resin which is used for the electrodeposition paint. amine modified epoxy resin among those is superior in corrosion resistance, amine modified acrylic resin is superior in weather resistance.

[0008] Generally, amine modified epoxy resin and amine

ン変性アクリル樹脂とは、用途に応じて使い分けされるか、又は、耐食性および耐候性の両方が要求される場合は、両方の樹脂をブレンドして用いられる。

【0009】例えば、特開昭62-174277号公報、特開昭63-51470号公報、特開平2-33069号公報、および特開平2-160876号公報等には、金属基材側に耐食性に優れたアミン変性エポキシ樹脂層が形成され、表面側に耐候性に優れたアミン変性アクリル樹脂層が形成されるように、二層に分離するエポキシ/アクリルブレンド系バインダー成分が記載されている。

【0010】しかし、かかるエポキシ/アクリルブレンド系バインダー成分を用いた電着塗料組成物においても、バインダー成分と組み合わせて用いる顔料によっては、下塗塗膜表面の耐候性及び上塗塗膜との密着性を実用的に満足できるレベルまで高めることは困難である。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記従来の問題を解決するものであり、その目的とするところは、従来と同様に耐食性を保持しながら、他方では耐候性を有し、中塗塗装しなくても表面が容易に劣化せず、そして上塗塗膜との密着性に優れた下塗塗膜、およびこのような下塗塗膜を形成できる電着塗料組成物を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、中和剤を含む水性媒体中に分散されたバインダー成分と顔料成分とを含有する電着塗料組成物であって、該バインダー成分が、

a) アミノ基含有エポキシ樹脂40～75重量%；

b) アミノ基含有アクリル樹脂10～30重量%；および

c) 脂肪族ブロックポリイソシアネート15～30重量%；

で構成され（成分（a）～（c）の合計は100重量%である。）、該顔料成分が、ジルコニウムで被膜さ

modified acrylic resin, being used properly according to the application, or case both of corrosion resistance and weather resistance is required, the resin of both blend doing it is used.

[0009] Amine modified epoxy resin layer which in metal substrate side is superior in corrosion resistance is formed in for example, Japan Unexamined Patent Publication Showa 62-174277 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Showa 63-51470 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Hei 2-33069 disclosure, and Japan Unexamined Patent Publication Hei 2-160876 disclosure etc, in order for amine modified acrylic resin layer which in front side is superior in weather resistance to be formed, epoxy / acrylic blend system binder component which is separated into two layers is stated.

[0010] But, regarding electrodeposited paint composition which uses this epoxy / acrylic blend system binder component, it is difficult to the weather resistance of undercoating coated surface and level which can satisfy conformity of the topcoat coating with practical is used combining with binder component depending upon the pigment which, to raise.

[0011]

[Problems to be Solved by the Invention] This invention is something which solves above-mentioned conventional problem, the place where it makes object, while keeping corrosion resistance until recently in same way, with other it possesses weather resistance, intermediate coat painting does not do and surface does not deteriorate easily, and are times when the electrodeposited paint composition which can form undercoating coating, and this kind of undercoating coating which are superior in conformity of topcoat coating is offered.

[0012]

[Means to Solve the Problems] As for this invention, being an electrodeposited paint composition which contains with binder component and the pigment component which are dispersed in aqueous medium which includes neutralizing agent, the said binder component,

A) amino group-containing epoxy resin 40~75 weight %;

B) amino group-containing acrylic resin 10~30 wt%; and

C) aliphatic block polyisocyanate 15~30 weight %;

It consists and (total of component (a)~(c) is 100 weight %), said pigment component, includes titanium

れた酸化チタンを主成分として含み、全顔料成分の量は塗料PVCとして3.0~7.5%である電着塗料組成物を提供するものであり、そのことにより上記目的が達成される。

【0013】

【発明の実施の形態】 アミノ基含有エポキシ樹脂

アミノ基含有エポキシ樹脂としては、電着塗料の分野では周知のアミン変性エポキシ樹脂を用いる。一般に、これらはエポキシ樹脂のエポキシ基を1級アミン、2級アミンまたは3級アミン酸塩との反応によって開環して製造される。

【0014】 バインダー成分を構成するアミノ基含有エポキシ樹脂は中和剤を含む水性媒体中に分散される必要がある。従って、これらは水溶性であってはならない。アミノ基含有エポキシ樹脂を調製するために用いるエポキシ樹脂の分子量およびエポキシ樹脂を導入するアミノ基の量等は、電着塗料用バインダーとして、良好な分散性を有するように適宜調節することができる。

【0015】 アミノ基含有エポキシ樹脂を調製するために用いる典型的なエポキシ樹脂は、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、フェノールノボラック、クレゾールノボラック等の多環式フェノール化合物とエピクロロヒドリンとの反応生成物である、ポリフェノールポリグリシジルエーテル型エポキシ樹脂である。

【0016】 エポキシ樹脂は、アミンと反応させる前に、2官能のポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ビスフェノール類、2塩基性カルボン酸等を使用して鎖延長してよい。または、アミンと反応させる前に、一部のエポキシ基に2-エチルヘキサノ酸、2-エチルヘキサノール、ノニルフェノール、エチレングリコールモノ-2-エチルヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノ-2-エチルヘキシルエーテルのようなモノカルボン酸またはモノヒドロキシ化合物を付加して、分子量またはアミン当量を調節し、熱フロー性を改善してもよい。

【0017】 エポキシ樹脂と反応させるアミンは、ブチルアミン、オクチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン、メチルブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、トリエチルアミン酸塩、N、N-ジメチルエタノールアミン酸塩などの1級、2級または3級アミン酸塩である。アミノエチルエタノールアミンメチルイソブチルケチミンのようなケチミンブロック1級アミノ基含有2級アミンもしばしば使用される。アミンは、エポキシ基に対してほぼ当量で反応させることが好

dioxide which coating is done with zirconium as main component quantity of total pigment component is something which offers electrodeposited paint composition which is a 3.0~7.5 % as paint PVC, the above-mentioned object is achieved with especially.

[0013]

[Embodiment of Invention] Amino group-containing epoxy resin

As amino group-containing epoxy resin, with field of electrodeposition paint it can use widely known amine modified epoxy resin. Generally, these ring opening doing epoxy group of epoxy resin with thereaction with primary amine and secondary amine or tertiary amine acid salt it is produced.

[0014] As for amino group-containing epoxy resin which forms binder component it is necessary to be dispersed in aqueous medium which includes neutralizing agent. Therefore, these being water solubility, it does not become. In order to possess satisfactory dispersivity as binder for electrodeposition paint, can molecular weight of epoxy resin which is used in order to manufacture the amino group-containing epoxy resin and quantity etc of amino group which is introduced into the epoxy resin, adjust appropriately.

[0015] Typical epoxy resin which is used in order to manufacture amino group-containing epoxy resin, is thereaction product of polycyclic phenol compound and epichlorohydrin of bisphenol A, bisphenol F, bisphenol S, the phenol novolak and cresol novolak etc, it is a polyphenol polyglycidyl ether type epoxy resin.

[0016] Epoxy resin may do before reacting with amine, using bifunctional polyester polyol, the polyether polyol, bisphenols and dibasic carboxylic acid etc, chain lengthening. Or, before reacting with amine, adding mono carboxylic acid or mono hydroxy compound like the 2-ethyl hexanoic acid, 2-ethyl hexanol, nonylphenol, ethyleneglycol mono 2-ethylhexyl ether and propylene glycol mono 2-ethylhexyl ether in epoxy group of part, you adjust molecular weight or amine equivalent, are possible to improve heat flow characteristic.

[0017] Amine which it reacts with epoxy resin, primary of butylamine, the octylamine, diethylamine, dibutylamine, methyl butylamine, monoethanolamine, diethanolamine, the N-methyl ethanolamine, triethylamine acid salt and N,N-di methyl ethanolamine acid salt etc, is secondary or tertiary amine acid salt. Also ketimine block primary amino group-containing secondary amine like aminoethyl ethanolamine methyl isobutyl ketimine is often used. As for amine, it is desirable to react almost with equivalent vis-a-vis epoxy

ましい。

【0018】アミノ基含有エポキシ樹脂はバインダー成分中40～75重量%、好ましくは50～60重量%を占める量で電着塗料組成物に含有される。アミノ基含有エポキシ樹脂の含有量が75重量%を上回ると下塗塗膜の耐候性が低下し、上塗塗膜との密着性が損なわれることとなり、40重量%を下回ると耐食性に異常をきたす事となる。

【0019】アミノ基含有アクリル樹脂

アミノ基含有アクリル樹脂は、(i) アミノ基含有アクリルモノマー、(ii) 水酸基含有アクリルモノマー、および(iii) その他のエチレン性不飽和モノマーの共重合によって得られる。さらにアミノ基含有アクリルモノマーの代わりにエポキシ基含有アクリルモノマーを水酸基含有アクリルモノマーおよびその他のエチレン性不飽和モノマーと共重合し、得られた共重合体のエポキシ基をアミンで開環することにより得ることもできる。

【0020】アミノ基含有アクリルモノマー(i)の例は、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート等である。

【0021】水酸基含有アクリルモノマー(ii)の例は、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールモノ(メタ)アクリレート等のようなアルキレンジオールのモノ(メタ)アクリレート類が好ましい。

【0022】また、N-ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリルアミド等のような(メタ)アクリルアミド類も好ましく、さらにヒドロキシアルキルモノ(メタ)アクリレートとε-カプロラクトンとの反応生成物またはヒドロキシアルキルモノ(メタ)アクリレートと六員環カーボネートとの反応生成物も水酸基含有アクリルモノマー(ii)として好適に使用できる。

【0023】その他のエチレン性不飽和モノマー(iii)の例は、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)

group.

【0018】Amino group-containing epoxy resin 40~75 weight% in binder component, at quantity which occupies the 50~60 weight% desirably is contained in electrodeposited paint composition. When content of amino group-containing epoxy resin exceeds 75 weight%, when weather resistance of the undercoating coating decreases, is decided with that conformity of topcoat coating is impaired, is less than 40 weight% it means with to cause fault to the corrosion resistance.

【0019】Amino group-containing acrylic resin

Amino group-containing acrylic resin can (i) amino group-containing acrylic monomer, by of (ii) hydroxy group-containing acrylic monomer, and the copolymerization of (iii) other ethylenic unsaturated monomer. Furthermore in place of amino group-containing acrylic monomer it copolymerizes epoxy group-containing acrylic monomer with the hydroxy group-containing acrylic monomer and other ethylenic unsaturated monomer, it can also obtain epoxy group of copolymer which is obtained by ring opening doing with amine.

【0020】Example of amino group-containing acrylic monomer (i), is N,N-di methylamino ethyl (meth)acrylate, N,N-di ethylamino ethyl (meth)acrylate, N,N-di methylamino propyl (meth)acrylate and N,N-di ethylamino propyl (meth)acrylate etc.

【0021】As for example of hydroxy group-containing acrylic monomer (ii), mono (meth)acrylate of alkylene diol like 2- hydroxyethyl (meth)acrylate, the 2- hydroxypropyl (meth)acrylate, 6- hydroxy hexyl (meth)acrylate, 4- hydroxybutyl (meth)acrylate, polypropylene glycol mono (meth)acrylate and 1,6- hexane diol mono (meth)acrylate etc are desirable.

【0022】In addition, like of N- hydroxyethyl (meth)acrylamide, N- hydroxy propyl (meth)acrylamide etc, also (meth) acrylamide to be desirable, furthermore you can use for ideal hydroxyalkyl mono (meth)acrylate and ε- caprolactone the reaction product or reaction product of hydroxyalkyl mono (meth)acrylate and six-membered ring carbonate as hydroxy group-containing acrylic monomer (ii).

【0023】Example of other ethylenic unsaturated monomer (iii), is methyl (meth)acrylate, ethyl (meth)acrylate, n- propyl (meth)acrylate, the iso propyl (meth)acrylate, n- butyl (meth)acrylate, isobutyl (meth)acrylate, cyclohexyl (meth)acrylate, 2- ethylhexyl (meth)acrylate, dodecyl (meth)acrylate, the styrene, vinyl toluene, - methylstyrene, (meth)acrylonitrile, (meth)acrylamide

）アクリレート、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、（メタ）アクリロニトリル、（メタ）アクリルアミド、酢酸ビニルなどである。

【0024】アミノ基含有アクリル樹脂を調製するための別法として、水酸基を有するアクリルモノマーおよびその他のエチレン性不飽和モノマーと、グリシジル（メタ）アクリレートのようなエポキシ基を有するモノマーとを共重合させた後、エポキシ基に2級アミンを反応させてもよい。エポキシ基との反応に使用し得る2級アミンは、ジエチルアミン、ジブチルアミン、ジシクロヘキシルアミン、モルホリン、ジエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン等であり、特に分子内にヒドロキシ基と2級アミノ基とを有するアミンが好ましい。また、ジエチレントリアミンのメチルイソブチルケトンジケチミン化物や2-（2-アミノエチルアミノ）エタノールのメチルイソブチルケトンモノケチミン化物等も使用できる。

【0025】重合は溶液重合法のような常法により行うことができる。共重合体の数平均分子量は1000~50000、好ましくは2000~10000の範囲であり、場合によりドデシルメルカプタンやチオグリコール酸2-エチルヘキシルのような連鎖移動剤を使用して重合度を調節する。

【0026】アミノ基含有アクリル重合体へハーフブロックジイソシアネートをウレタン結合により付加し、自己架橋性を持たせてもよい。その場合ジイソシアネートは、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、4,4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）（水添MDI）、ノルボルナンジイソシアネート（NBDI）のような脂環式ジイソシアネートを使用するのが好ましい。

【0027】ジイソシアネートの一方のイソシアネート基をブロックしてハーフブロックジイソシアネートとするために、公知のブロック剤を用いる。ブロック剤の例は、n-ブタノール、2-エチルヘキサノール、エチレングリコールモノブチルエーテル、シクロヘキサノール等のアルコール類；フェノール、ニトロフェノール、クレゾール、ノニルフェノール等のフェノール類；ジメチルケトオキシム、メチルエチルケトオキシム、メチルイソブチルケトオキシム等のオキシム類、 ϵ -カプロラクタム等のラクタム類などを使用することができる。

【0028】アミノ基含有アクリル樹脂は、アミノ基含有エポキシ樹脂よりそのSP値が低いことが好ましい。具体的には、アミノ基含有アクリル樹脂のSP値はアミノ基含有エポキシ樹脂のSP値よりも0.1~2.0程度低いことが好ましい。

【0029】このように、アミノ基含有エポキシ樹脂

and vinyl acetate etc.

[0024] After making with acrylic monomer and other ethylenic unsaturated monomer and possesses the epoxy group like glycidyl (meth)acrylate monomer copolymerize which possess hydroxy group as the separate method in order to manufacture amino group-containing acrylic resin, it is possible to react the secondary amine to epoxy group. secondary amine which it can use for reaction with epoxy group, is the diethylamine, dibutylamine, dicyclohexyl amine, morpholine, diethanolamine and N-methyl ethanolamine etc, the amine which possesses with hydroxyl group and secondary amino group in the especially intramolecular is desirable. In addition, you can use also methyl isobutyl ketone G ketiminated product of diethylenetriamine and the methyl isobutyl ketone mono ketiminated product etc of 2-(2-aminoethyl amino) ethanol.

[0025] To do with conventional method like solution polymerization method it is possible polymerization. Using chain transfer agent where number-average molecular weight of copolymer 1000~50000, is range of the 2000~10000 desirably, like dodecyl mercaptan and 2-ethylhexyl thioglycolate with when, you adjust degree of polymerization.

[0026] It adds half block diisocyanate to amino group-containing acrylic polymer with urethane bond, is possible to be able to give self cross-linking behavior. In that case as for diisocyanate, it is desirable to use alicyclic diisocyanate like the isophorone diisocyanate (IPDI), 4,4'-methylene bis(cyclohexyl isocyanate) (hydrogenated MDI) and norbornane diisocyanate (NBDI).

[0027] Block doing isocyanate group of one side of diisocyanate, in order to make the half block diisocyanate, it can use blocking agent of public knowledge. alcohols of n-butanol, 2-ethylhexanol, ethylene glycol mono butyl ether and cyclohexanol etc; the phenols of phenol, nitro phenol, cresol and nonyl phenol etc; can the example of blocking agent, use lactam etc of oximes and ϵ -caprolactam etc of dimethyl ketooxime, methylethyl ketooxime and methyl isobutyl ketooxime etc.

[0028] As for amino group-containing acrylic resin, it is desirable for SP value to be lower than the amino group-containing epoxy resin. It is desirable concretely, as for SP value of amino group-containing acrylic resin 0.1~2.0 extent to be lower than SP value of amino group-containing epoxy resin.

[0029] This way, when it jointly uses with amino group

と、アミノ基含有エポキシ樹脂よりSP値が低いアミノ基含有アクリル樹脂とを併用すると、本発明の電着塗料組成物は、電着後焼付け時にアミノ基含有エポキシ樹脂が金属基材側に移行して防食性の層を形成し、アミノ基含有アクリル樹脂が塗膜表面側に移行して耐候性の層を形成する。その結果、その上に上塗塗装しなくても、防食性および耐候性がさらに優れた硬化塗膜を与える。

【0030】一般に、共重合体のSP値は、構成モノマーのホモポリマーのSP値と、モノマー混合物中の各構成モノマーの重量分率に基づいて計算によって推定することができるので、アミノ基含有エポキシ樹脂のSP値を周知の方法によって実測によって知れば、所望のSP値を有するアミノ基含有アクリル共重合体を設計することが可能である。

【0031】例えば、SP値は次の方法によって実測することができる[参考文献:SUH, CLARKE, J. P. S. A-1, 5, 1671~1681(1967)]。

【0032】

【表1】

測定温度	20℃
サンプル	樹脂0.5gを100mlビーカーに秤量し、良溶媒10mlをホールピペットを用いて加え、マグネティックスターラーにより溶解する。
溶媒	良溶媒: ジオキサン、アセトン 貧溶媒: n-ヘキサン、イオン交換水
濁点測定	50mlビュレットを用いて貧溶媒を滴下し、濁りが生じた点を滴下量とする。

【0033】樹脂のSP値 δ は次式によって与えられる。

【0034】

【数1】 $\delta = (V_{ml}^{1/2} \delta_{ml} + V_{mh}^{1/2} \delta_{mh}) / (V_m^{1/2} + V_{mh}^{1/2})$

$V_m = V_1 V_2 / (\phi_1 V_2 + \phi_2 V_1)$

$\delta_m = \phi_1 \delta_1 + \phi_2 \delta_2$

【0035】【式中、 V_i は溶媒の分子容(ml/mol)であり、 ϕ_i は濁点における各溶媒の体積分率であり、 δ_i は溶媒のSP値であり、 m は低SP貧溶媒混合系を示し、 mh は高SP貧溶媒混合系を示す。】

-containing epoxy resin and amino group-containing acrylic resin where the SP value is lower than amino group-containing epoxy resin, electrodeposited paint composition of this invention, bake after the electrodeposition if amino group-containing epoxy resin moving to metal substrate side time, forms layer of anticorrosion property, amino group-containing acrylic resin moves to coated surface side and forms layer of the weather resistance. As a result, topcoat painting not doing on that, anticorrosion property and weather resistance furthermore give cured paint film which is superior.

【0030】 Because generally, on basis of SP value of homo polymer of constituent monomer and weight proportion of each constituent monomer in monomer blend to presume with calculation it is possible SP value of copolymer, if SP value of amino group-containing epoxy resin is informed by actual measurement with widely known method, it is possible to design amino group-containing acrylic copolymer which possesses desired SP value.

【0031】 As for for example and SP value actual measurement it is possible to do, with the following method [Cited Reference(s):SUH, CLARKE, J.P.S.A-1, 5 and 1671~1681(1967)].

【0032】

【Table 1】

【0033】 SP value of resin is given by next formula.

【0034】

【Mathematical Formula 1】 $\delta = (V_{ml}^{1/2} \delta_{ml} + V_{mh}^{1/2} \delta_{mh}) / (V_m^{1/2} + V_{mh}^{1/2})$

$V_m = V_1 V_2 / (\phi_1 V_2 + \phi_2 V_1)$

$\delta_m = \phi_1 \delta_1 + \phi_2 \delta_2$

【0035】 [In formula, V_i is molecular volume (ml/mol) of solvent, as for i is the volume fraction of each solvent in voiced sound symbol, i is SP value of solvent, m shows low SP poor solvent mixing system, mh shows

【0036】アミノ基含有アクリル樹脂は10~150 meq/gのアミン価を有することが好ましい。また、50~150 mg KOH/gの水酸基価を有することが好ましい。アミン価および水酸基価がこのような範囲となるようにモノマー組成を構成することは当業者に周知の方法で行うことができる。

【0037】アミノ基含有アクリル樹脂はバインダー成分中10~30重量%、好ましくは15~25重量%を占める量で電着塗料組成物に含有される。アミノ基含有アクリル樹脂の含有量が10重量%を下回ると2層分離機能が大きく低下し、期待する耐候性が得られないこととなり、30重量%を上回ると暴露等に見られるような乾湿循環型の防錆性が低下することとなる。

【0038】脂肪族ブロックポリイソシアネート

熱硬化型塗料分野においてバインダー樹脂の硬化剤としてブロックポリイソシアネートを使用することは周知である。本発明では脂肪族ブロックポリイソシアネートを用いることが好ましい。中でも、HMDI、IPDI、水添MDI、NBDI、それらの二量体および三量体、およびトリメチロールプロパンなどの脂肪族多価アルコールとの付加物など、脂環式ポリイソシアネートがより好ましい。これらで得られる塗膜は、耐食性および非黄変性に優れるからである。

【0039】ブロック剤も先にハーフブロックジソシアネートに関して述べた任意のブロック剤でよいが、低温硬化(160°C)を望む場合はラクタム類およびオキシム類を使用するのがよい。

【0040】脂肪族ブロックポリイソシアネートはバインダー成分中15~30重量%、好ましくは18~25重量%を占める量で電着塗料組成物に含有される。脂肪族ブロックポリイソシアネートの含有量が15重量%を下回ると架橋密度が低下し、塗膜の物理性質が大きく低下する。すなわち、塗膜の防錆性が低下し、また、上塗塗料塗布時に上塗塗料に含まれる溶剤により塗膜が膨潤することとなる。30重量%を上回ると暴露等に見られるような乾湿循環型の防錆性が低下することとなる。

【0041】第2アクリル樹脂

本発明の電着塗料組成物には、バインダー成分中に更にアクリル樹脂を含有させることが好ましい。このアクリル樹脂は、必ずしもアミノ基を持たなくても良い

highSP poor solvent mixing system]

[0036] As for amino group-containing acrylic resin it is desirable to possess amine value of 10~150 meq/g. In addition, it is desirable to possess hydroxyl number of 50~150 mg KOH/g. In order for amine value and hydroxyl number to become this kind of range, in the person skilled in the art to do with widely known method it is possible to form the monomer composition.

[0037] Amino group-containing acrylic resin 10~30 weight% in binder component, at quantity which occupies the 15~25 weight% desirably is contained in electrodeposited paint composition. When content of amino group-containing acrylic resin is less than 10 weight%, when 2-layer separation function decreases largely, comes to point of with not being able to obtain weather resistance which is expected exceeds 30 weight%, it means with that rust prevention of kind of dry or wet recycle model which is seen in exposure etc decreases.

[0038] Aliphatic block polyisocyanate

In thermosetting paint field, it is widely known to use block polyisocyanate as curing agent of the binder resin. With this invention it is desirable to use aliphatic block polyisocyanate, alicyclic polyisocyanate such as adduct of aliphatic polyhydric alcohol of HMDI, IPDI, hydrogenated MDI, the NBDI, those dimer and trimer, and trimethylolpropane etc is more desirable even among them. Because coating which is obtained with these is superior in the corrosion resistance and non-yellowing.

[0039] It is possible to be a blocking agent of option which is expressed blocking agent first in regard to half block diisocyanate, but when low temperature curing (160 °C) is desired, it is good to use lactam and oximes.

[0040] Aliphatic block polyisocyanate 15~30 weight% in binder component, at quantity which occupies the 18~25 weight% desirably is contained in electrodeposited paint composition. When content of aliphatic block polyisocyanate is less than 15 weight%, crosslink density decreases, physical property quality of coating decreases largely. rust prevention of namely, coating decreases, in addition, at time of topcoat paint application coating means with swelling to do depending upon the solvent which is included in topcoat paint. When 30 weight% is exceeded, it means with that rust prevention of kind of dry or wet recycle model which is seen in exposure etc decreases.

[0041] 2nd acrylic resin

In electrodeposited paint composition of this invention, furthermore it is desirable in binder component to make acrylic resin contain. This acrylic resin with amino

こと、およびSP値が上記アミノ基含有アクリル樹脂よりも低いことを除き、上記アミノ基含有アクリル樹脂と同じ特性を有する共重合体でよい（以下「第2アクリル樹脂」という）。具体的には、第2アクリル樹脂のSP値はアミノ基含有アクリル樹脂のSP値よりも0.5～2.0程度低いことが好ましい。

【0042】このように、アミノ基含有エポキシ樹脂と、アミノ基含有エポキシ樹脂よりSP値が低いアミノ基含有アクリル樹脂と、アミノ基含有アクリル樹脂よりSP値が低い第2アクリル樹脂とを併用することにより、本発明の電着塗料組成物は、電着後焼付け時にアミノ基含有エポキシ樹脂が金属基材側に移行して防食性の層を形成し、その上にアミノ基含有アクリル樹脂が耐候性と密着性に優れた中間層を形成し、第2アクリル樹脂が塗膜表面側に移行して耐候性の層を形成するものと考えられる。

【0043】また、かかる本発明の電着塗料組成物では、アミノ基含有エポキシ樹脂と、第2アクリル樹脂との中間のSP値を有するアミノ基含有アクリル樹脂が存在するため、塗料組成物全体の分散安定性は、相対的に差が小さいアミノ基含有アクリル樹脂と第2アクリル樹脂との間のSP値差に主して依存し、相対的に差が大きいアミノ基含有エポキシ樹脂と第2アクリル樹脂との間のSP値差に直接依存しない。その結果、メインエマルションの分散安定性に悪影響することなく耐候性を実現するのに十分な量の第2アクリル樹脂をブレンドすることができる。

【0044】さらに最も低いSP値を有する第2アクリル樹脂の濃度勾配は塗膜表面近くで最も高くなり、それによって耐候性向上に寄与すると同時に、ハジキやへこみ等の外観異常を抑制する効果も発揮すると考えられる。その結果、本発明の電着塗料組成物では、中塗塗装なしでも、下塗塗膜の耐候劣化に起因する上塗塗膜との密着不良が生じない優れた硬化塗膜を与える。

【0045】第2アクリル樹脂の調製は、一般には、水酸基含有アクリルモノマーと、それ以外のエチレン性不飽和モノマーを必須モノマーとし、アミノ基を含有する場合はアミノ基含有アクリルモノマーを共重合するか、またはエポキシ基含有アクリルモノマーを共

group always as above-mentioned amino group-containing acrylic resin may be the copolymer which possesses same characteristic thing, and SP value which are good excluding fact that it is lower than above-mentioned amino group-containing acrylic resin, (Below "2nd acrylic resin" with you say.). It is desirable concretely, as for SP value of 2nd acrylic resin 0.5~2.0 extent to be lower than SP value of amino group-containing acrylic resin.

[0042] To this way, amino group-containing epoxy resin, SP value is lower than amino group-containing epoxy resin amino group-containing acrylic resin where, electrodeposited paint composition of this invention, bake after electrodeposition 1st amino group-containing epoxy resin moving to metal substrate side time, forms layer of anticorrosion property by jointly using with 2nd acrylic resin where SP value is lower than amino group-containing acrylic resin, forms the intermediate layer where on that amino group-containing acrylic resin is superior in weather resistance and conformity, the 2nd acrylic resin moves to coated surface side and is thought thing which forms the layer of weather resistance.

[0043] In addition, with electrodeposited paint composition of this this invention, because amino group-containing acrylic resin which possesses SP value of intermediate of amino group-containing epoxy resin and 2nd acrylic resin exists, as for dispersion stability of paint composition entirely, main thing doing in SP value difference with amino group-containing acrylic resin and 2nd acrylic resin whose difference is small relatively it depends, it does not depend on SP value difference with amino group-containing epoxy resin and the 2nd acrylic resin whose difference is large relatively directly. As a result, although weather resistance is actualized without adverse effect doing in dispersion stability of main emulsion blend 2nd acrylic resin of sufficient amount it is possible to do.

[0044] Furthermore when, concentration gradient of 2nd acrylic resin which possesses lowest SP value coated surface being soon, becomes highest, contributes to weather resistance improvement with that it is thought that simultaneously, you show also the effect which controls external appearance fault of beading and depression etc. As a result, cured paint film which with electrodeposited paint composition of this invention, poor adhesion of the topcoat coating which originates in weatherability deterioration of undercoating coating does not occur even with intermediate coat painting none and is superior is given.

[0045] Manufacturing 2nd acrylic resin, generally, designates hydroxy group-containing acrylic monomer and ethylenic unsaturated monomer other than that as essential monomer, when amino group is contained, copolymerizes amino group-containing acrylic monomer,

重合後アミンと反応させることによってアミノ基を導入する。

【0046】しかしながら第2アクリル樹脂はアミノ基含有アクリル樹脂成分より低いSP値を持たなければならないので、モノマー組成として、*t*-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアeryl(メタ)アクリレート等、ホモポリマーのSP値が低いモノマーを相対的に多くするか、または反対に高SPモノマーの割合を減らして所望SP値範囲に設計する必要がある。

【0047】第2アクリル樹脂は、アミノ基含有アクリル樹脂と同様ハーフブロックジイソシアネートを付加して使用することもできる。

【0048】第2アクリル樹脂は塗膜の表面付近においてその濃度勾配が最大になることが意図されるので、ハジキ、へこみなどの外観異常が発生し難いことが望ましい。そのため、重合時使用する他のエチレン性不飽和モノマーの一部として、エーテル部分を有するアクリルモノマーを使用するのが有効である。

【0049】そのようなアクリルモノマーの例は、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、4-メトキシブチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、2-プロポキシエチル(メタ)アクリレート、4-2-エチルヘキシルオキシブチル(メタ)アクリレート、フルフリル(メタ)アクリレート等である。

【0050】第2アクリル樹脂を更に含有する本発明の好ましい態様では、電着塗料組成物のバインダー成分は、(a)アミノ基含有エポキシ樹脂40~75重量%、好ましくは50~70重量%；(b)該アミノ基含有エポキシ樹脂よりも低いSP値を有するアミノ基含有アクリル樹脂10~30重量%、好ましくは15~25重量%；(c)脂肪族ブロックポリイソシアネート15~30重量%、好ましくは15~25重量%；および(d)該アミノ基含有アクリル樹脂よりもSP値が低い第2アクリル樹脂1~10重量%、好ましくは1~5重量%；で構成される(成分(a)~(d)の合計は100重量%である。)。

【0051】バインダー成分中、第2アクリル樹脂の量が1重量%を下回るとメインエマルジョンの分散安定性が低下し、且つ塗膜の表面状態も低下することとなり、10重量%を上回ってもメインエマルジョンの分散安定性が低下することとなる。

【0052】顔料

or introduces amino group epoxy group-containing acrylic monomer after copolymerizing by reacting with amine.

[0046] But 2nd acrylic resin must have SP value which is lower than amino group-containing acrylic resin component, because, it is necessary to make, monomer where such as *t*-butyl (meth)acrylate the SP value of homopolymer is low, 2-ethylhexyl (meth)acrylate, lauryl (meth)acrylate and stearyl (meth)acrylate many relatively as the monomer composition, to decrease ratio of high SP monomer in oppositedirection and to design in desire SP value range.

[0047] 2nd acrylic resin can also use, adding similar half block diisocyanate, to amino group-containing acrylic resin.

[0048] Because as for 2nd acrylic resin, it is intended, that at concentration gradient becomes the maximum in surface vicinity of coating it is desirable for external appearance fault of the beading and depression etc to be difficult to occur. Because of that, when polymerizing it is effective to use acrylic monomer which possesses ether portion as portion of other ethylenic unsaturated monomer which is used.

[0049] Example of that kind of acrylic monomer, 2-methoxyethyl (meth)acrylate, 4-methoxybutyl (meth)acrylate, tetrahydrofurfuryl (meth)acrylate, the 2-ethoxyethyl (meth)acrylate and 2-propoxyethyl (meth)acrylate, 4-2-ethylhexyloxy is butyl (meth)acrylate and the furfuryl (meth)acrylate etc.

[0050] With embodiment where this invention which furthermore contains 2nd acrylic resin is desirable, as for binder component of electrodeposited paint composition, (a) amino group-containing epoxy resin 40~75 wt%, amino group-containing acrylic resin 10~30 wt% which possesses SP value which 50~70 wt% ; is lower than (b) said amino group-containing epoxy resin desirably, desirably 15~25 wt% ; (c) aliphatic block polyisocyanate 15~30 wt% , desirably 15~25 wt% ; and the 2nd acrylic resin 1~10 wt% where SP value is lower than (d) said amino group-containing acrylic resin, 1 to 5 wt% ; it consists desirably (total of component (a)~(d) is 100 wt%).

[0051] When in binder component, quantity of 2nd acrylic resin is less than 1 wt%, the dispersion stability of main emulsion decreases, comes to point of with at the same time also surface state of coating decreasing, 10 weight% exceeds and means with that dispersion stability of main emulsion decreases.

[0052] Pigment

本発明の電着塗料組成物には、種々の黒色顔料及び白色顔料を含有させることになるが、本発明ではその白色顔料として、特にジルコニウムで被覆された二酸化チタンを用いる。このような二酸化チタンは光照射により発生したラジカルを捕捉する性質があり、それを含有樹脂の劣化が防止され、その結果塗膜の耐候性が高まるからである。

【0053】ジルコニウムで被覆された二酸化チタンとしては、例えば、特公昭59-37305号公報に記載のような、二酸化チタン基体粒子表面に、この基体の重量基準で SnO_2 として0.1~3%の SnO_2 の水和酸化物及び ZrO_2 として0.1~5%のジルコニウムの水酸化物による内部被覆と、この基体の重量基準で Al_2O_3 として0.3~8%のアルミニウムの水酸化物による外部被覆とを有するものを用いることができる。

【0054】白色顔料は2種以上を混合して用いてもよい。用いる白色顔料の例は、二酸化チタン、硫酸バリウム等である。沈降性硫酸バリウムも白色顔料として好ましい。混合して用いるのに好ましい組み合わせはジルコニウムで被覆された二酸化チタンと沈降性硫酸バリウムとの組み合わせである。

【0055】灰色塗膜を形成する場合は、黒色顔料及び白色顔料を適量混合して用いる。黒色顔料の例は、カーボンブラック、黒色酸化鉄、銅クロムブラック、銅鉄マンガブラック等である。

【0056】好ましい黒色顔料はカーボンブラックである。隠蔽力および着色力に優れるからである。平均粒子径30nm以下、特に25nm以下のカーボンブラックが好ましい。用いるカーボンブラックの粒子径が30nmを上回ると望ましい紫外線吸収能を発揮せず耐候性が低下することとなる。

【0057】顔料の使用量は、塗料PVCとして3.0~7.5%、特に3.0~5.0%であることが好ましい。顔料の使用量がPVC3.0%を下回ると得られる塗膜の隠蔽性および色濃度が低下し、PVC7.5%を上回ると得られる塗膜の耐候性が低下する。尚、PVCとは、塗膜中の顔料体積率のことである。

【0058】中和剤

ここで使用する中和剤は、塩酸、硝酸、リン酸、ギ酸、酢酸、ヒドロキシ酢酸、スルファミン酸、乳酸のような無機酸または有機酸である。中和剤の量は、少な

In electrodeposited paint composition of this invention, it means to make various black pigment and white pigment contain, but with this invention titanium dioxide which was covered with the especially zirconium as white pigment, is used. As for this kind of titanium dioxide there to be a property which radical which occurs due to illumination gripping is done, deterioration of resin which includes that to be prevented, because weather resistance of result coating increases.

[0053] Was covered with zirconium as titanium dioxide which, It seems as in statement in for example and Japan Examined Patent Publication Sho 59-37305 disclosure, to titanium dioxide base particle surface, with weight basis of this substrate as SnO_2 is possible fact that those which possess with outside coating with hydrated oxide of aluminum of 0.3~8% as Al_2O_3 are used with weight basis of inside coating and this substrate due to hydrated oxide of zirconium of 0.1~5% as hydrated oxide and the ZrO_2 of tin of 0.1~3%.

[0054] Mixing 2 kinds or more, it is possible to use white pigment. Example of white pigment which it can use, is titanium dioxide and barium sulfate etc. It is desirable precipitated barium sulfate as white pigment. Mixing, although it uses, desirable combination is combination with the titanium dioxide and precipitated barium sulfate which were covered with zirconium.

[0055] Case ash color coating is formed, black pigment and white pigment suitable amount mixing, it uses. Example of black pigment, is carbon black, black iron oxide, copper chromium black and copper iron manganese black etc.

[0056] Desirable black pigment is carbon black. Because it is superior in hiding power and dye uptake. carbon black of average particle diameter 30 nm or less and especially 25 nm or less is desirable. When particle diameter of carbon black which it uses exceeds 30 nm you do not show desirable ultraviolet light-absorbing ability and you mean with that weather resistance decreases.

[0057] As for amount used of pigment, it is desirable to be a 3.0~7.5% and especially 3.0~5.0% as paint PVC. When amount used of pigment is less than PVC 3.0%, hiding property and the color concentration of coating which is obtained decrease, when PVC 7.5% is exceeded, weather resistance of coating which is obtained decreases. Furthermore, PVC is pigment volume ratio in coating.

[0058] Neutralizing agent

Neutralizing agent which is used here is inorganic acid or organic acid like hydrochloric acid, nitric acid, the phosphoric acid, formic acid, acetic acid,

くとも20%、好ましくは30~60%の中和率を達成する量であればよい。

【0059】水性媒体

水性媒体としては、水並びに種々の有機溶剤であつてよい。本発明での使用に適した溶剤の例としては、炭化水素類（例えば、キシレンまたはトルエン）、アルコール類（例えば、メチルアルコール、n-ブチルアルコール、イソプロピルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール）、エーテル類（例えば、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、3-メチル-3-メトキシブタノール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル）、ケトン類（例えば、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン、アセチルアセトン）、エステル類（例えば、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート）、並びにそれらの混合物が挙げられる。これらの溶剤の使用量は塗料全体に対して約0.01~25重量%、好ましくは0.05~15重量%である。

【0060】顔料分散ペースト

電着塗料組成物のような、水性媒体中に分散されたバインダー成分と顔料成分とを含む水性塗料組成物を製造する場合、粉体である顔料と水性媒体中に分散されたバインダー成分とを直接混合すると、顔料は一般に疎水性であるため水性媒体中に均一に分散しない。従って、通常は、顔料を水性媒体中に高濃度で均一に分散させて顔料分散ペーストを調製し、これを水性媒体中に分散されたバインダー成分を用いて希釈することにより水性塗料組成物とする。

【0061】本発明の電着塗料組成物においても、水性媒体中に分散されたバインダー成分と顔料成分とを混合するために、予め顔料分散ペーストを調製する。顔料分散ペーストは、顔料と顔料分散剤と水性媒体とを含有する。

【0062】顔料と顔料分散剤と水性媒体とを混合することにより、顔料分散ペーストが調製される。一般に、顔料分散ペーストは固形分40~70重量%、好ましくは50~65重量%に調製される。固形分中、顔料は50~90重量%、好ましくは65~85重量%を占め、顔料分散剤は10~50重量%、好ましくは15~35重量%を占める。

hydroxyacetic acid, sulfamic acid and lactic acid. If quantity of neutralizing agent at least 20%, should have been the quantity which achieves neutralization ratio of 30~60% desirably.

【0059】Aqueous medium

As aqueous medium, it is possible to be water and a various organic solvent. hydrocarbons (for example, xylene or toluene), alcohols (for example, methyl alcohol, n-butyl alcohol, isopropyl alcohol, 2-ethylhexyl alcohol, ethyleneglycol and propylene glycol), ethers (for example, ethyleneglycol monoethyl ether, ethyleneglycol mono butyl ether, ethyleneglycol mono hexyl ether, propylene glycol monoethyl ether and 3-methoxy butanol, diethylene glycol monoethyl ether and diethylene glycol mono butyl ether), ketones (for example, methyl isobutyl ketone, cyclohexanone, isophorone and acetylacetone), you can list the esters (for example, ethyleneglycol monoethyl ether acetate and ethyleneglycol mono butyl ether acetate), and mixture of those as example of solvent which is suited for use with this invention. amount used of these solvent approximately 0.01~25 weight%, is 0.05~15 weight% desirably vis-a-vis paint entirety.

【0060】Pigment dispersed paint

It seems like electrodeposited paint composition, when water-based paint composition which includes with binder component and pigment component which are dispersed in aqueous medium is produced, when it mixes with pigment which is a powder and binder component which is dispersed in aqueous medium directly, because it is a hydrophobicity generally, it does not disperse pigment to uniform in aqueous medium. Therefore, usually, in aqueous medium making pigment uniform disperse with high concentration, it manufactures pigment dispersed paint, it makes water-based paint composition by diluting this making use of binder component which is dispersed in aqueous medium

【0061】Regarding electrodeposited paint composition of this invention, in order to mix with binder component and the pigment component which are dispersed in aqueous medium, pigment dispersed paint is manufactured beforehand. pigment dispersed paint contains with pigment and dispersant and aqueous medium

【0062】pigment dispersed paint is manufactured by mixing with pigment and dispersant and the aqueous medium. Generally, pigment dispersed paint solid component 40~70 weight%, is manufactured to 50~65 weight% desirably. In solid component, pigment 50~90 weight%, occupies 65~85 weight% desirably, the dispersant 10~50 weight%, occupies 15~35 weight%

【0063】電着塗料組成物

一般に電着塗料組成物は、最初バインダー成分を中和剤を含む水性媒体中に分散してメインエマルジョンをつくり、これへ顔料分散ペーストを添加し、混合して調製される。本発明においてはバインダー樹脂としてアミノ基含有エポキシ樹脂、アミノ基含有アクリル樹脂、および必要に応じて第2アクリル樹脂を使用するのでこれらのブレンド方法はいく通りかが存在する。具体的には、特願平9-114242号第0036~0037段落に記載の方法によりメインエマルジョンを調製することが好ましい。

【0064】添加する顔料分散ペーストの量は、塗料全体に含まれる顔料の量に依存して適宜調節することができる。一般には、メインエマルジョンに含まれるバインダー成分100重量部に対して顔料成分が10~35重量部、好ましくは10~20重量部となる量で添加される。

【0065】電着塗料組成物は、ジラウリン酸ジブチルスズ、ジブチルスズオキシドのようなスズ化合物や、通常のウレタン開裂触媒を含むことができる。その量は脂肪族ブロックポリイソシアネートの0.1~10重量%が通常である。

【0066】電着塗料は、水混和性有機溶剤、界面活性剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤などの常用の塗料用添加剤を含むことができる。

【0067】本発明の電着塗料組成物は、鉛系防錆顔料を実質上含有しない。「鉛系防錆顔料を実質上含有しない」とは、鉛系顔料を全く使用しないか、または使用しても希釈塗料（電着浴へ加える際のカチオン電着塗料組成物の状態）における鉛イオン濃度が800ppm以下、好ましくは500ppm以下となるような量であることをいう。鉛イオン濃度が高いと環境に有害であるばかりでなく、平滑性が低下し得る。

【0068】塗装方法

本発明の電着塗料組成物を用いて通常の電着塗装方法により金属基材を下塗塗装することができる。形成された下塗塗膜の上に、従来と同様に中塗塗装及び上塗塗装を行って良いが、中塗塗装は省略しても良い。本発明の電着塗料組成物で形成した下塗塗膜は耐候性を有し、中塗塗装しなくても表面が容易に劣化せず、そして上塗塗膜との密着性に優れるからである。

% desirably.

[0063] Electrodeposited paint composition

Generally electrodeposited paint composition, first dispersing binder component in aqueous medium which includes neutralizing agent, makes main emulsion, adds pigment dispersed paint to this, mixes and is manufactured. Regarding this invention as binder resin because 2nd acrylic resin is used according to need amino group-containing epoxy resin, amino group-containing acrylic resin, and these blend method exist as gone, whether. Concretely, it is desirable in Japan Patent Application Hei 9-114242 number 0036~0037-stage falling to manufacture main emulsion with method of statement.

[0064] Depending on quantity of pigment which is included in paint entirety, can quantity of pigment dispersed paint which it adds, adjust appropriately. Generally, pigment component 10~35 parts by weight, desirably is added at quantity which becomes 10~20 parts by weight vis-a-vis binder component 100 parts by weight which is included in the main emulsion.

[0065] G lauric acid dibutyl tin, to include tin compound and conventional urethane rupture catalyst like dibutyl tin oxide it is possible electrodeposited paint composition. Quantity 0.1~10 weight% of aliphatic block polyisocyanate is usual.

[0066] As for electrodeposition paint, it is possible to include usual paint additive of the water-miscible organic solvent, surfactant, antioxidant and ultraviolet absorber etc.

[0067] Electrodeposited paint composition of this invention with respect to substance does not contain the lead-based rust prevention pigment. "With respect to substance it contains lead-based rust prevention pigment" With, you do not use lead-based pigment completely, or use and lead ion concentration in the dilute paint (Case where it adds to electrodeposition bath state of cationic electrodeposited paint composition) 800 ppm or less, means that desirably, it is a kind of quantity which becomes 500 ppm or less. When lead ion concentration is high, not only it is a detrimental, smoothness can decrease to environment.

[0068] Coating method

Making use of electrodeposited paint composition of this invention undercoating coating metal substrate it is possible with conventional electrodeposition method to do. On undercoating coating which was formed, until recently it is good doing the intermediate coat painting and topcoat painting in same way, but it is good abbreviating the intermediate coat painting. undercoating coating which was formed with electrodeposited paint

【0069】中塗塗料や上塗塗料としては、電着塗膜の中塗用及び上塗用として通常用いられるものを用いて良い。

【0070】上塗塗膜を形成する際には、ソリッド塗料を用いて1コートで仕上げてよいし、着色ベース塗料とクリアー塗料とを用いて2コートで仕上げてよい。2コートで仕上げる場合は、各塗料を下塗塗膜の上にウエット・オン・ウエットで被覆し、その後両者を焼付け硬化させる方法をとることが好ましい。

【0071】上塗塗料としてソリッド塗料を用い、被塗面を1コートで仕上げる場合は、

(1) 電着塗装方法により金属基材の被塗面に本発明の電着塗料組成物の塗膜を形成する工程；

(2) 電着塗料組成物の塗膜を焼付け硬化させる工程；

(3) その上にソリッド塗料の塗膜を形成する工程；及び

(4) ソリッド塗料の塗膜を焼付け硬化させる工程；

を包含する方法で塗装を行うことが好ましい。

【0072】上塗塗料としてメタリックベース塗料とクリアー塗料とを用い、被塗面を2コートで仕上げる場合は、

(1) 電着塗装方法により金属基材の被塗面に本発明の電着塗料組成物の塗膜を形成する工程；

(2) 電着塗料組成物の塗膜を焼付け硬化させる工程；

(3) その上にメタリックベース塗料の塗膜を形成する工程；

(4) その上にクリアー塗料の塗膜を形成する工程；及び

(5) メタリックベース塗料及びクリアー塗料の塗膜を焼付け硬化させる工程；

を包含する方法で塗装を行うことが好ましい。

composition of this invention to possess the weather resistance, intermediate coat painting not doing, surface not to deteriorate easily, because and it is superior in conformity of topcoat coating.

[0069] As intermediate coat paint and topcoat paint, for intermediate coat of electrodeposited coating and as one for topcoat for normality it is good using those which you can be.

[0070] Case where topcoat coating is formed, it is possible to finish with the 1 coating making use of solid paint it is possible to finish with 2 coating and, making use of with colored base paint and clear paint. Case it finishes with 2 coating, each paint on undercoating coating it covers with wet-on-wet, after that both bake it is desirable to take method which is made to harden.

[0071] When coated surface is finished with 1 coating making use of solid paint as the topcoat paint,

(1) Step which forms coating of electrodeposited paint composition of this invention in coated surface of metal substrate with electrodeposition method;

(2) Coating of electrodeposited paint composition bake step which is made to harden;

(3) Step which forms coating of solid paint on that; and

(4) Coating of solid paint bake step which is made to harden;

It is desirable to do coating with method which is included.

[0072] When coated surface is finished with 2 coating making use of with metallic base paint and clear paint as topcoat paint,

(1) Step which forms coating of electrodeposited paint composition of this invention in coated surface of metal substrate with electrodeposition method;

(2) Coating of electrodeposited paint composition bake step which is made to harden;

(3) Step which forms coating of metallic base paint on that;

(4) Step which forms coating of clear paint on that; and

(5) Coating of metallic base paint and clear paint bake step which is made to harden;

It is desirable to do coating with method which is included.

【0073】

【実施例】 以下の実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0074】 製造例 1~9

製造例 1~9 では顔料分散ペーストの調製について説明する。

【0075】 製造例 1

特願平 10-311783 号の製造例 4 に記載の方法により製造したエポキシ系 3 級オニウム塩型顔料分散樹脂 (固形分 30%) 34. 1 部、ジルコニウム被覆二酸化チタン (石原産業 (株) 製 CR-97) 47. 8 部、塩基性珪酸鉛 1. 0 部、イオン交換水 18. 1 部の混合物をサンドグランドミルで分散し、粒度 10 μ m 以下まで粉碎した顔料分散ペースト (固形分 59%) を調製した。

【0076】 製造例 2

エポキシ系 3 級オニウム塩型顔料分散樹脂 (固形分 30%、製造例 1 と同一) 34. 1 部、ジルコニウム被覆二酸化チタン (石原産業 (株) 製 CR-97) 47. 0 部、カーボンブラック (三菱化学 (株) 製 M#2600、平均粒子径 13 nm) 0. 8 部、塩基性珪酸鉛 1. 0 部、イオン交換水 17. 1 部の混合物をサンドグランドミルで分散し、粒度 10 μ m 以下まで粉碎した顔料分散ペースト (固形分 59%) を調製した。

【0077】 製造例 3

エポキシ系 3 級オニウム塩型顔料分散樹脂 (固形分 30%、製造例 1 と同一) 34. 1 部、ジルコニウム被覆二酸化チタン (石原産業 (株) 製 CR-97) 23. 5 部、カーボンブラック (三菱化学 (株) 製 M#2600) 0. 8 部、塩基性ケイ酸鉛 1. 0 部、硫酸バリウム (堺化学 (株) 沈降性硫酸バリウム B-30) 23. 5 部、イオン交換水 17. 1 部の混合物をサンドグランドミルで分散し、粒度 10 μ m 以下まで粉碎した顔料分散ペースト (固形分 59%) を調製した。

【0078】 製造例 4

カーボンブラックとして三菱化学 (株) 製「MA # 1

[0073]

[Working Example(s)] This invention furthermore is explained in detail with Working Example below, but the this invention is not limited in these.

[0074] Production Example 1~9

With Production Example 1~9 you explain concerning manufacturing pigment dispersed paint.

[0075] Production Example 1

In Production Example 4 of Japan Patent Application Hei 10-311783 number epoxy terniery onium salt form pigment dispersion resin (solid component 30%) 34. 1 part and zirconium coated titanium dioxide (Ishihara Sangyo K.K. (DB 69-428-8788) make CR-97) 47. 8 section which are produced with method of statement, mixture of the basic lead silicate 1.0 part and deionized water 18. 1 part was dispersed with sand grind mill, pigment dispersed paint (solid component 59%) which the powder fragment is done was manufactured to granularity 10 μ m or less.

$Zr-TiO_2$
PbSiO₄

[0076] Production Example 2

Epoxy terniery onium salt form pigment dispersion resin (solid component 30% and Production Example 1 identical) 34. 1 part, zirconium coated titanium dioxide (Ishihara Sangyo K.K. (DB 69-428-8788) make CR-97) 47. 0 part, carbon black (Mitsubishi Chemical Corporation (DB 69-056-6740) make M#2600, average particle diameter 13 nm) 0.8 section, the blend of basic lead silicate 1.0 part and deionized water 17. 1 part was dispersed with sand grind mill, the pigment dispersed paint (solid component 59%) which powder fragment is done was manufactured to granularity 10 μ m or less.

$Zr-TiO_2$
C
PbSiO₄

[0077] Production Example 3

Epoxy terniery onium salt form pigment dispersion resin (solid component 30% and Production Example 1 identical) 34. 1 part, zirconium coated titanium dioxide (Ishihara Sangyo K.K. (DB 69-428-8788) make CR-97) 23. 5 part, carbon black (Mitsubishi Chemical Corporation (DB 69-056-6740) make M#2600) 0.8 section, the mixture of basic lead silicate 1.0 part, barium sulfate (Sakai Chemical Industry Co. Ltd. (DB 69-056-5684) precipitated barium sulfate B-30) 23. 5 part and deionized water 17. 1 part was dispersed with the sand grind mill, pigment dispersed paint (solid component 59%) which powder fragment is done was manufactured to the granularity 10 μ m or less.

$Zr-TiO_2$
C
PbSiO₄
BaSO₄

[0078] Production Example 4

Other than thing which uses Mitsubishi Chemical Corpor

00」(平均粒子径22nm)を用いること以外は製造例3と同様にして、顔料分散ペーストを調製した。

【0079】製造例5

カーボンブラックとして三菱化学(株)製「MA#100」(平均粒子径22nm)を用いること以外は製造例2と同様にして、顔料分散ペーストを調製した。

【0080】製造例6

ジルコニウム被覆二酸化チタンの代わりに通常のAl₂O₃被覆二酸化チタン(石原産業(株)製CR-50)を用いること以外は製造例5と同様にして、顔料分散ペーストを調製した。

【0081】製造例7

ジルコニウム被覆二酸化チタンの代わりに通常のAl₂O₃被覆二酸化チタン(石原産業(株)製CR-50)を用いること以外は製造例1と同様にして、顔料分散ペーストを調製した。

【0082】製造例8

カーボンブラックとしてコロンビアカーボン(株)製「ラーベン410」(平均粒径70nm)を用いること以外は製造例6と同様にして、顔料分散ペーストを調製した。

【0083】

ation (DB 69-056-6740) make "MA#100" (average particle diameter 22 nm) as carbon black the pigment dispersed paint was manufactured with as similar to Production Example 3.

[0079] Production Example 5

Other than thing which uses Mitsubishi Chemical Corporation (DB 69-056-6740) make "MA#100" (average particle diameter 22 nm) as carbon black the pigment dispersed paint was manufactured with as similar to Production Example 2.

[0080] Production Example 6

Other than thing which uses conventional Al₂O₃ coated titanium dioxide (Ishihara Sangyo K.K. (DB 69-428-8788) make CR-50) in place of zirconium coated titanium dioxide the pigment dispersed paint was manufactured with as similar to Production Example 5.

[0081] Production Example 7

Other than thing which uses conventional Al₂O₃ coated titanium dioxide (Ishihara Sangyo K.K. (DB 69-428-8788) make CR-50) in place of zirconium coated titanium dioxide the pigment dispersed paint was manufactured with as similar to Production Example 1.

[0082] Production Example 8

Other than thing which uses Columbian Carbon Japan Ltd. (DB 69-245-0802) Ltd. make "Laben 410" (average particle diameter 70 nm) as carbon black the pigment dispersed paint was manufactured with as similar to Production Example 6.

[0083]

【表 2】

製造例No.	顔料の配合		
	カーボンブラック	二酸化チタン	硫酸バリウム
1	—	CR-97 47.8部	—
2	M-2600 0.8部	CR-97 47.0部	—
3	M-2600 0.8部	CR-97 23.5部	B-30 23.5部
4	MA-100 0.8部	CR-97 23.5部	B-30 23.5部
5	MA-100 0.8部	CR-97 47.0部	—
6	MA-100 0.8部	CR-50 47.0部	—
7	—	CR-50 47.8部	—
8	ラーベン410 0.8部	CR-50 47.0部	—

[Table 2]

【0084】製造例9

脂肪族ブロックポリイソシアネート (c) の調製

攪拌装置、温度計、冷却管及び窒素導入管を備えた反応容器にイソホロンジイソシアネート 22.2部を入れ、メチルイソブチルケトン 5.6部を加えて希釈した後ジブチル錫ジラウレート 0.2部を加えた。その後、50℃に昇温し、メチルエチルケトオキシム 17.4部を樹脂温度が70℃を超えないように加えた。赤外線吸収スペクトルによりイソシアネート基の吸収が実質上消滅するまで70℃で1時間保持し、その後、n-ブタノール 4.3部を加えて希釈した。

【0085】製造例10

アミノ基含有エポキシ樹脂 (a) と脂肪族ブロックポリイソシアネート (c) とを含むメインエマルジョンの調製

攪拌装置、窒素導入管、冷却管および温度計を備えた反応容器にエポキシ当量が950のビスフェノールA型エポキシ樹脂 (東都化成社製エポトート YD-014) 95.0部を入れ、メチルイソブチルケトン 23.7部と共に100℃に加熱し完全に溶解させた。次いで、N-メチルエタノールアミン 6.0部、ジエチレントリアミンのメチルイソブチルケチミン 7.3%メチルイソブチルケトン溶液 7.3部を添加した。

【0086】この混合物を120℃で1時間保温し、SP値11.4のアミノ基含有エポキシ樹脂の溶液を

[0084] Production Example 9

Manufacturing aliphatic block polyisocyanate (c)

Isophorone diisocyanate 22.2 part was inserted in reactor which has stirrer, thermometer, the cooling tube and nitrogen inlet tube, after diluting including methyl isobutyl ketone 5.6 part dibutyl tin dilaurate 0.2 part was added. After that, temperature rise it did in 50 °C, in order for resin temperature notto exceed 70 °C, it added methylethyl ketoxime 17.4 section. Until absorption of isocyanate group elimination with respect to substance doeswith infrared absorption spectrum 1 hour you kept with 70 °C, you diluted afterthat, including n- butanol 4.3 part.

IPDI / MEKO

[0085] Production Example 10

Includes with amino group-containing epoxy resin (a) and aliphatic block polyisocyanate (c) manufacturing main emulsion which

Epoxy equivalent inserted bisphenol A type epoxy resin (Toto Kasei Co. Ltd. (DB 69-085-6679) supplied Epi Tohto YD-014) 95.0 part of 950 in reactor which has the stirrer, nitrogen inlet tube, cooling tube and thermometer, with methyl isobutyl ketone 23.7 part heated to the 100 °C and made melt completely. Next, methyl isobutyl ketimine 7.3 % methyl isobutyl ketone solution 7.3 part of N- methyl ethanolamine 6.0 part and diethylenetriamine was added.

[0086] This blend 1 hour temperature-holding was done with 120 °C, solution of amino group-containing epoxy

得た。

【0087】この溶液1320部に、製造例9のブロックポリイソシアネート330部、エチレングリコールモノヘキシルエーテル150部を混合し、氷酢酸34部、イオン交換水479部の混合溶液に加え十分攪拌した後、さらにイオン交換水2215部をゆっくりと加えた。次いで、これを固形分36%になるまで減圧下で有機溶剤と水を除去し、アミノ基含有エポキシ樹脂と脂肪族ブロックポリイソシアネートを含むメインエマルジョンを得た。

【0088】製造例11

第2アクリル樹脂(d)の調製

攪拌機、温度計、デカンター、環流冷却器、窒素導入管及び滴下ロートを備えた反応容器にメチルイソブチルケトン1500部を仕込み、窒素ガスを導入しつつ120℃に昇温し、メタクリル酸メチル627部、メタクリル酸ラウリル191部、アクリル酸-4-ヒドロキシブチル182部、アクリル酸-2-メトキシエチル300部、メタクリル酸ブチル200部およびt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート50部の混合物を3時間かけて等速滴下した。滴下終了後3時間さらに120℃で反応後冷却し、SP値9.7、数平均分子量(Mn)10000の第2アクリル樹脂の溶液を得た。この溶液の固形分は50%であった。

【0089】製造例12

アミノ基含有エポキシ樹脂(a)とアミノ基含有アクリル樹脂(b)と脂肪族ブロックポリイソシアネート(c)とを含むメインエマルジョンの調製

環流冷却器、攪拌機、滴下ロートおよび窒素導入管を備えた5つ口フラスコに、メチルイソブチルケトン56.3部を仕込み、窒素雰囲気下115℃に加熱保持した。これへ、グリシジルメタクリレート16.0部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート4.2部、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート14.8部、n-ブチルメタクリレート58.1部、t-ブチルメタクリレート6.9部、およびt-ブチルパーオクトエート4.0部の混合物を滴下ロートから3時間かけて滴下した。滴下終了後115℃に約1時間保持した後、t-ブチルパーオクトエート0.5部を滴下し、115℃で約30分保持し、固形分65%のアクリル樹脂の溶液を得た。この樹脂のSP値は10.3であり、数平均分子量(Mn)は6000であった。

【0090】冷却後これへN-メチルエタノールアミン8.5部を加え、窒素雰囲気下120℃で2時間反

resin of SP value 11.4 was obtained.

[0087] Block polyisocyanate 330 part of Production Example 9, ethyleneglycol mono hexyl ether 150 part was mixed to this solution 1320 part, fully after agitating, furthermore deionized water 2215 part was added slowly glacial acetic acid 34 section, in addition to in mixed solution of deionized water 479 part. Next, until this it becomes solid component 36%, organic solvent and water were removed under vacuum, main emulsion which includes with amino group-containing epoxy resin and the aliphatic block polyisocyanate was obtained.

[0088] Production Example 11

Manufacturing 2nd acrylic resin (d)

While methyl isobutyl ketone 1500 part introducing addition and nitrogen gas in reactor which has stirrer, thermometer, decanter, circulating cooling apparatus, nitrogen inlet tube and the dropping funnel temperature rise it did in 120 °C, methyl methacrylate 627 section, 3 hours applied blend of lauryl methacrylate 191 part, acrylic acid-4- hydroxybutyl 182 part, acrylic acid-2- methoxyethyl 300 part, butyl methacrylate 200 part and the t-butyl peroxy-2- ethyl hexanoate 50 part and uniform speed dripped. 3 hours after end of dropping addition furthermore after reacting it cooled with the 120 °C, obtained solution of 2nd acrylic resin of SP value 9.7 and number average molecular weight (Mn) 10000. solid component of this solution was 50%.

[0089] Production Example 12

Includes with amino group-containing epoxy resin (a) and amino group-containing acrylic resin (b) and aliphatic block polyisocyanate (c) manufacturing the main emulsion which

In five-neck flask which has circulating cooling apparatus, stirrer, dropping funnel and nitrogen inlet tube, it heated kept methyl isobutyl ketone 56.3 part in 115 °C under addition and nitrogen atmosphere. To this, glycidyl methacrylate 16.0 part, 2- hydroxyethyl methacrylate 4.2 part and 2- hydroxypropyl methacrylate 14.8 section, 3 hours applying blend of n-butyl methacrylate 58.1 part, t-butyl methacrylate 6.9 part, and t-butyl per octanoate 4.0 part from the dropping funnel, it dripped. Approximately 1 hour after keeping, it dripped t-butyl per octanoate 0.5 part in 115 °C After end of dropping addition, approximately 30 min kept with 115 °C, obtained the solution of acrylic resin of solid component 65%. SP value of this resin was 10.3, number average molecular weight (Mn) was 6000.

[0090] After cooling including N- methyl ethanolamine 8.5 part to this, 2 hours it reacted with the 120 °C under

応させ、固形分約67%のアミノ基含有アクリル樹脂の溶液を得た。この樹脂のSP値は11.2であった。

【0091】次にこの溶液を60℃に保持し、製造例9で得た脂肪族ブロックポリイソシアネート27.1部を加えて混合した後、窒素雰囲気下50℃で30分間保持し、酢酸2.6部を加え、十分攪拌しながらイオン交換水を徐々に加え、アミノ基含有アクリル樹脂と脂肪族ブロックポリイソシアネートとを含むエマルションを得た。エマルションの固形分は36%であった。

【0092】得られたエマルション340部へ、製造例10で得た、アミノ基含有エポキシ樹脂と脂肪族ブロックポリイソシアネートとを含むエマルション660部を加え、アミノ基含有エポキシ樹脂とアミノ基含有アクリル樹脂と脂肪族ブロックポリイソシアネートとを含むメインエマルションを調製した。

【0093】製造例13

アミノ基含有エポキシ樹脂(a)とアミノ基含有アクリル樹脂(b)と脂肪族ブロックポリイソシアネート(c)と第2アクリル樹脂(d)とを含むメインエマルションの調製

製造例12と同様なフラスコにメチルイソブチルケトン56.3部を仕込み、窒素雰囲気下115℃に加熱保持した。これへ、グリシジルメタクリレート16.0部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート4.2部、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート14.8部、n-ブチルメタクリレート58.1部、t-ブチルメタクリレート6.9部、およびt-ブチルパーオクテート4.0部の混合物を滴下口から3時間かけて滴下した。滴下終了後115℃に約1時間保持した後、t-ブチルパーオクテート0.5部を滴下し、115℃で約30分保持し、固形分65%のアクリル樹脂の溶液を得た。この樹脂のSP値は10.3であり、数平均分子量(Mn)は6000であった。

【0094】冷却後これへN-メチルエタノールアミン8.5部を加え、窒素雰囲気下120℃で2時間反応させ、固形分約67%のアミノ基含有アクリル樹脂の溶液を得た。この樹脂のSP値は11.2であった。

【0095】この溶液を60℃に保持し、製造例9で得たブロックポリイソシアネート27.1部および製造例11で得た第2アクリル樹脂(d)47.5部を加えて混合した後、窒素雰囲気下50℃で30分保持し、酢酸2.6部を加え、十分攪拌しながらイオン交換水を徐々に加え、アミノ基含有アクリル樹脂と脂肪族ブロックポリイソシアネートと第2アクリル樹脂と

nitrogen atmosphere, obtained solution of amino group-containing acrylic resin of the solid component approximately 67%. SP value of this resin was 11.2.

[0091] To keep this solution next in 60 °C, after mixing including aliphatic block polyisocyanate 27.1 part which is obtained with Production Example 9, 30 min keep with 50 °C under the nitrogen atmosphere, fully agitating while including acetic acid 2.6 part, it added the deionized water gradually, it obtained emulsion which includes with amino group-containing acrylic resin and aliphatic block polyisocyanate. solid component of emulsion was 36%.

[0092] Main emulsion which includes with amino group-containing epoxy resin and amino group-containing acrylic resin and aliphatic block polyisocyanate including emulsion 660 part which to emulsion 340 part which is obtained, you obtained with Production Example 10, includes with amino group-containing epoxy resin and aliphatic block polyisocyanate, was manufactured.

[0093] Production Example 13

Includes with amino group-containing epoxy resin (a) and amino group-containing acrylic resin (b) and aliphatic block polyisocyanate (c) and 2nd acrylic resin (d) manufacturing main emulsion which

In flask which is similar to Production Example 12 it heated kept methyl isobutyl ketone 56.3 part in the 115 °C under addition and nitrogen atmosphere. To this, glycidyl methacrylate 16.0 part, 2-hydroxyethyl methacrylate 4.2 part and 2-hydroxypropyl methacrylate 14.8 section, 3 hours applying blend of n-butyl methacrylate 58.1 part, t-butyl methacrylate 6.9 part, and t-butyl per octanoate 4.0 part from the dropping funnel, it dripped. Approximately 1 hour after keeping, it dripped t-butyl per octanoate 0.5 part in 115 °C. After end of dropping addition, approximately 30 min kept with 115 °C, obtained the solution of acrylic resin of solid component 65%. SP value of this resin was 10.3, number average molecular weight (Mn) was 6000.

[0094] After cooling including N-methyl ethanolamine 8.5 part to this, 2 hours it reacted with the 120 °C under nitrogen atmosphere, obtained solution of amino group-containing acrylic resin of the solid component approximately 67%. SP value of this resin was 11.2.

[0095] To keep this solution in 60 °C, after mixing including block polyisocyanate 27.1 part which is obtained with Production Example 9 and 2nd acrylic resin (d) 47.5 part which is obtained with the Production Example 11, 30 min keep with 50 °C under nitrogen atmosphere, fully agitating while including acetic acid 2.6 part, it added deionized water gradually, it obtained emulsion

を含むエマルションを得た。エマルションの固形分は36%であった。

【0096】得られたエマルション340部へ、製造例10で得た、アミノ基含有エポキシ樹脂と脂肪族ブロックポリイソシアネートとを含むエマルション660部を加え、アミノ基含有エポキシ樹脂とアミノ基含有アクリル樹脂と脂肪族ブロックポリイソシアネートと第2アクリル樹脂とを含むメインエマルションを得た。

【0097】実施例1～6及び比較例1～5

表3に示す塗料成分に従って、表中に記載されたPVCとなるように、製造例1～9で得られた顔料分散ペーストと製造例13、14および11で得られたメインエマルションとを混合し、得られた混合物にイオン交換水を加えて固形分を20%とし、電着塗料組成物を得た。

【0098】

【表3】

配合塗料成分

	顔料分散ペースト	メインエマルション	塗膜PVC
実施例1	製造例1	製造例12	3.8
実施例2	製造例2	製造例12	4.9
実施例3	製造例3	製造例12	4.0
実施例4	製造例4	製造例12	4.0
実施例5	製造例5	製造例13	4.5
実施例6	製造例4	製造例13	4.5
比較例1	製造例2	製造例12	8.0
比較例2	製造例7	製造例12	3.8
比較例3	製造例6	製造例12	9.0
比較例4	製造例8	製造例13	4.0
比較例5	製造例5	製造例10	4.0

【0099】これらの電着塗料組成物を用いてリン酸亜鉛処理鋼板に対して電着塗装を施し、170℃（被膜物）で20分間焼付を行った。焼き付け後の膜厚は20μmとなるようにした。

【0100】得られた電着塗膜の耐はじき性及び耐候性を以下の様にして評価した。結果を表4～6に示す。

which includes with amino group-containing acrylic resin and aliphatic block polyisocyanate and the 2nd acrylic resin. solid component of emulsion was 36%.

[0096] Main emulsion which includes with amino group-containing epoxy resin and amino group-containing acrylic resin and aliphatic block polyisocyanate and 2nd acrylic resin including emulsion 660 part which to emulsion 340 part which is obtained, you obtained with Production Example 10, includes with amino group-containing epoxy resin and the aliphatic block polyisocyanate, was obtained.

[0097] Working Example 1-6 and Comparative Example 1 to 5

Following to paint component showing in Table 3, in order to become the PVC which is stated in the table, with pigment dispersed paint which is obtained with Production Example 1-9 and main emulsion which is obtained with Production Example 13, the 14 and 11 it mixed, it designated solid component as 20% in the mixture which is obtained including deionized water, obtained electrodeposited paint composition.

[0098]

[Table 3]

[0099] Making use of these electrodeposited paint composition electrodeposition was administered vis-a-vis the zinc phosphate-treated steel plate, 20 min bake was done with 170 °C (coating thing). It tried film thickness of postbake to become 20 μm.

[0100] You appraised resistance beading characteristic and weather resistance of the electrodeposited coating which is obtained like below. Result is shown in Table 4-6.

【0101】耐はじき性

目視にて、7×15cmの塗装板両面にあるヘコミ個数を数えた。

【0102】評価基準

◎：0個

○：2個

△：5個

×：6個以上

【0103】耐候性（SWM試験）

電着塗装した鋼板をサンシャインウェザオメーターへ取り付け、200時間照射した。その後、電着塗膜表面の60°グロス測定し、初期60°グロスに対するグロス保持率を求めた。

【0104】評価基準

◎：70%以上

○：69～60%

△：59～50%

×：49%以下

【0105】経時密着性（SWMサイクル試験）

新たにリン酸亜鉛処理鋼板に対して電着塗装を施した。次いで、得られた電着塗膜の上にメタリックベース塗料（日本ペイント製スーパーラックM-180#06シルバー）を乾燥膜厚8μmとなる量で塗布し、室温で5分間乾燥後、その上にクリアー塗料（日本ペイント製スーパーラックO-80クリアー）を乾燥膜厚30μmとなる量で塗布し、室温で10分間乾燥させた。次いで、塗布鋼板をオープンに入れ、140℃（塗装板温度）で20分間加熱してメタリックベース塗料及びクリアー塗料の塗膜を硬化させた。

【0106】このメタリック2コート塗膜の電着塗膜に対する経時密着性を以下の方法により評価した。結果を表4～6に示す。

【0107】メタリック2コート塗装鋼板をサンシャインウェザオメーターに取り付け、300時間照射した。次いで、塗装板を湿度95%、温度50℃の環境に20時間放置した。この照射及び放置工程を1サイクルとして、連続5サイクルまで行った。

[0101] Resistance beading characteristic

With visual, it counted dimple number which is in painted plate both sides of the 7x15 cm

[0102] Evaluation standard

.dbl circ.: 0

.circ.: 2

: 5

x: 6 or more

[0103] Weather resistance (SWM test)

You installed steel sheet which electrodeposition is done to sunshine weatherometer, the 200 hour irradiated. After that, 60° gloss of electrodeposited coating surface was measured, gloss retention for the initial stage 60° gloss was sought.

[0104] Evaluation standard

.dbl circ.: 70 % or higher

.circ.: 69~60 %

: 59~50 %

x: 49 % or lower

[0105] Passage of time conformity (SWM cycle test)

A new electrodeposition was administered vis-a-vis zinc phosphate-treated steel plate. Next, on electrodeposited coating which is obtained it applied metallic base paint (Nippon Paint Co. Ltd. (DB 69-055-5370) make Superlac M-180#06 silver) at the quantity which becomes dry film thickness 8 μm, with room temperature after 5 min drying and on that it applied clear paint (Nippon Paint Co. Ltd. (DB 69-055-5370) make Superlac O-80 clear) at quantity which becomes the dry film thickness 30 μm, between 10 min made dry with room temperature. Next, you inserted application steel sheet in oven, 20 min heated with 140 °C (painted plate temperature) and made coating of metallic base paint and clear paint harden.

[0106] Passage of time conformity for electrodeposited coating of this metallic 2 coating coating was appraised with method below. Result is shown in Table 4 ~6.

[0107] You installed metallic 2 coating painted steel plate in sunshine weatherometer, 300 hour irradiated. Next, painted plate 20 hour was left in environment of humidity 95 % and the temperature 50 °C. With this lighting and leaving step as 1 cycle, you said to

【0108】その後、塗膜にナイフで寸法2mm×2mmのクロスカットを入れてゴバン目100個を形成し、その表面に粘着テープ（ニチバン社製「セロテープ」）を指で貼り付け、表面と垂直な方向に急激に剥離した。ゴバン目内の剥離面積の割合で塗膜の密着性を評価した。

【0109】評価基準

◎：剥離なし

○：カット部線状剥離

△：総剥離面積25%未満

×：総剥離面積25%以上

【0110】その後、照射及び放置工程のサイクルを更に5サイクル行い（合計10サイクル）、塗膜の密着性を同様に評価した。

【0111】

【表4】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
顔料				
二酸化チタン	CR-97	CR-97	CR-97	CR-97
カーボンブラック	—	M-2600	M-2800	MA-100
硫酸バリウム	—	—	B-30	B-30
塗膜				
PVC	3.8	4.9	4.0	4.0
性能				
耐はじき性	○	○	○	○
SWM試験	○	○	◎	◎
SWM試験結果				
(5サイクル)	○	○	○	○
(10サイクル)	○	○	○	○

【0112】

the continual 5 cycle.

[0108] After that, in coating inserting crosshatching of dimension 2 mm x 2 mm with the knife, it formed crosshatching 100, stuck adhesive tape (Nichiban Co. Ltd. (DB 69-054-4325) supplied "Cellotape") to surface with the finger, exfoliated suddenly in surface and vertical direction. conformity of coating was appraised at ratio of peeled surface area inside the crosshatching.

[0109] Evaluation standard

.dbl circ.: No peeling

.circ.: Cut part linearity exfoliation

: Under of entire peeled surface area 25 %

x: Entire peeled surface area 25 % or higher

[0110] After that, cycle of lighting and leaving step furthermore the 5 cycle was done and (total 10 cycle), conformity of coating was appraised in the same way.

[0111]

[Table 4]

[0112]

【表 5】

[Table 5]

	実施例 5	実施例 6
顔料 二酸化チタン カーボンブラック 硫酸バリウム	CR-97 MA-100 —	CR-97 MA-100 B-30
塗膜 PVC	4.5	4.5
性能 耐はじき性 SWM試験 SWM試験 (5サイクル) (10サイクル)	◎ ○ ○ ○	◎ ◎ ○ ○

【0113】

[0113]

【表 6】

[Table 6]

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
顔料 二酸化チタン カーボンブラック 硫酸バリウム	CR-97 M-2600 —	CR-50 — —	CR-50 MA-100 —	CR-50 #5B —	CR-97 MA-100 —
塗膜 PVC	8.0	3.8	9.0	4.0	4.0
性能 耐はじき性 SWM試験 SWM試験 (5サイクル) (10サイクル)	○ △ ○ △	○ × × ×	○ △ △ ×	◎ △ △ ×	× × × ×

【0114】

[0114]

【発明の効果】従来と同様に耐食性を保持しながら、他方では耐候性を有し、中塗塗装しなくても表面が容易に劣化せず、そして上塗塗膜との密着性に優れる下塗塗膜、およびこのような下塗塗膜を形成できる電着塗料組成物が提供された。

[Effects of the Invention] Until recently, while keeping corrosion resistance in same way, with the other it possessed weather resistance, intermediate coat painting did not do and surface did not deteriorate easily, and electrodeposited paint composition which can form undercoating coating, and this kind of undercoating coating which are superior in conformity of topcoat coating was offered.